

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s): ISHIKAWA, et al.
Serial No.: 09/413,867
Filed: October 7, 1999
Title: DISPLAY APPARATUS
Group:

LETTER CLAIMING RIGHT OF PRIORITY

Honorable Commissioner of
Patents and Trademarks
Washington, D.C. 20231

January 4, 2000

Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55, the
applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on:

Japanese Patent Application No. 10-285001
Filed: October 7, 1998

A certified copy of said Japanese Patent Application is
attached.

Respectfully submitted,

ANTONELLI, TERRY, STOUT & KRAUS, LLP



Melvin Kraus
Registration No. 22,466

MK/ssr
Attachment

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1998年10月 7日

出 願 番 号

Application Number:

平成10年特許願第285001号

出 願 人

Applicant (s):

株式会社日立製作所
日立デバイスエンジニアリング株式会社

1999年 9月17日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦

出証番号 出証特平11-3062280

【書類名】 特許願
 【整理番号】 1198009771
 【あて先】 特許庁長官 殿
 【国際特許分類】 G02B 1/10
 【発明の名称】 表示装置
 【請求項の数】 12
 【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号
 株式会社 日立製作所 日立研究所内

【氏名】 石川 敬郎

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号
 株式会社 日立製作所 日立研究所内

【氏名】 嘉本 大五郎

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号
 株式会社 日立製作所 日立研究所内

【氏名】 大石 知司

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号
 株式会社 日立製作所 日立研究所内

【氏名】 高橋 研

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県茂原市早野 3 3 0 0 番地
 株式会社 日立製作所 電子デバイス事業部内

【氏名】 内山 則和

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県茂原市早野 3 3 0 0 番地
 株式会社 日立製作所 電子デバイス事業部内

【氏名】 三浦 清司

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県茂原市早野 3 3 0 0 番地
株式会社 日立製作所 電子デバイス事業部内

【氏名】 西沢 昌紘

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県茂原市早野 3 6 8 1 番地
日立デバイスエンジニアリング株式会社内

【氏名】 東條 利雄

【特許出願人】

【識別番号】 000005108

【氏名又は名称】 株式会社 日立製作所

【特許出願人】

【識別番号】 000233088

【氏名又は名称】 日立デバイスエンジニアリング株式会社

【代理人】

【識別番号】 100068504

【弁理士】

【氏名又は名称】 小川 勝男

【電話番号】 03-3212-1111

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013088

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9003094

【包括委任状番号】 9102709

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 表示装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

表示面に、視感透過率が 85%以下で、視感反射率が 2%以下であり、反射率曲線の微分値の絶対値が 2 以下であるような反射率曲線が平坦化している膜を有することを特徴とする表示装置。

【請求項 2】

請求項 1 において、該膜が、450nm, 570nm, 650nm 付近に選択吸収が有り、抵抗値が $10000\Omega/\square$ 以下である表示装置。

【請求項 3】

表示面表面に設けられた保護膜、導電膜、吸収膜からなる 3 層以上の積層膜を有し、該積層膜の構成が導電膜より表示面側に色素を含有した吸収膜が配置されていることを特徴とする表示装置。

【請求項 4】

請求項 3 において、前記積層膜が、視感透過率が 85%以下で、視感反射率が 2%以下であり、反射率曲線の微分値の絶対値が 2 以下であるような反射率曲線が平坦化していて、抵抗値が $10000\Omega/\square$ 以下であることを特徴とする表示装置。

【請求項 5】

請求項 3 において、前記導電膜が金属の Ag, Pd, Pt, Cu, Cr, Au のうち少なくとも一種から成ることを特徴とする表示装置。

【請求項 6】

請求項 3 において、前記吸収膜に含有される色素が 450nm に吸収がある染料及び顔料、570nm に吸収がある染料及び顔料、650nm に吸収がある染料及び顔料のうち少なくとも一種からなることを特徴とする表示装置。

【請求項 7】

表示装置において、表示面表面に、保護膜、導電膜、吸収膜を積層してなり、積層膜の構成が外表面より数えて第 1 層が SiO_2 を主体とする保護膜で、第 2

層が Ag, Pd, Pt, Cu, Cr, Au のうち少なくとも一種の金属からなる導電膜であって、第 3 層が色素を含有した吸収膜であることを特徴とする表示装置。

【請求項 8】

請求項 7 において、前記積層膜が、視感透過率が 85% 以下で、視感反射率が 2% 以下であり、抵抗値が $1000\ \Omega/\square$ 以下であることを特徴とする表示装置。

【請求項 9】

請求項 7 において、前記積層膜が、450 nm 付近の吸収が 75% 以下で、570 nm 付近の吸収が 65% 以下で、650 nm 付近の吸収が 75% 以下であって、視感反射率が 1% 以下であり、反射率曲線が平坦化していて、抵抗値が $1000\ \Omega/\square$ 以下であることを特徴とする表示装置。

【請求項 10】

表示面表面に設けられた保護膜、導電膜、吸収膜からなる 3 層以上の積層膜を有し、該積層膜の構成が導電膜より表示面側に色素を含有した吸収膜が配置されていることを特徴とするブラウン管。

【請求項 11】

表示面に、視感透過率が 85% 以下で、視感反射率が 2% 以下であり、反射率曲線の微分値の絶対値が 2 以下であるような反射率曲線が平坦化している膜を有することを特徴とするブラウン管。

【請求項 12】

請求項 1 乃至 9 のいずれかにおいて、前記表示装置がプラズマディスプレイであることを特徴とする表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は表示装置に係り、特にブラウン管、プラズマディスプレイなどの表示装置の表面処理膜であって、表示装置の高精彩化するものである。

【0002】

【従来の技術】

表示装置の高精彩化を目的として、表示面の表面に各種表面処理膜が形成されるようになってきている。例えば、特開平4-334853号公報に見られる反射帯電防止膜が形成されているもののほか、特開平4-144738号公報に記載のようにブラウン管のRGB発光の発光スペクトルが幅広く、色のにじみが生じるために色素添加により発光スペクトルのサイドバンドを選択的に吸収させ、発光体の色純度を向上させる波長選択吸収膜が付いているものがある。

【0003】

このうち、反射帯電防止膜は、屈折率の異なる酸化物薄膜を積層して、光の干渉作用により反射防止効果を持たせるものがあり、SiO膜を上層にITO(Sn添加InO)膜を下層に積層したものが主流で、さらにこの反射防止膜はITO膜が導電性膜であることから、帯電防止効果がある。さらに、ブラウン管の表面処理膜は、帯電防止効果だけでなく電磁シールドとしての機能が要求されている。

【0004】

また、波長選択吸収膜は赤紫系の色素を薄膜中に添加して、緑と赤の発光スペクトルのサイドバンドを吸収させたものがあり、高コントラスト化したブラウン管を提供しているものである（東芝レビュー，45巻，No. 10，p831（1990））。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、上記従来技術では高精彩ブラウン管の開発にまだ不十分な点がある。従来、低反射，低抵抗かつ波長選択吸収効果を持つ表面処理膜を形成した高精彩ブラウン管は開発されていない。ブラウン管の高コントラスト化については、色素を添加した波長選択性と屈折率差のある膜を積層し反射率を制御した反射防止特性が求められている。色素を添加した場合、色素の吸収波長領域で屈折率が変化することが知られている。光の干渉作用により反射防止を行う場合、色素の屈折率の異常分散により屈折率が変化するために光の干渉作用に悪影響が生じる。

このため反射率曲線は平坦化せずうねりを生じ、反射率が上がるなど異常な領域が生じ反射防止膜としての性能が損なわれる。

【0006】

ここで色素添加時の反射率変化を考えると、赤、青、緑の色素を添加した場合それぞれの吸収領域で屈折率は波長が小さくなるに従い、一旦大きくなり、次いで小さくなるというように変化するため、上下層の膜の屈折率の関係が逆転し反射率の制御が困難となる。また、積層膜に色素を添加した場合上層に添加するか、下層に添加するかによって反射率曲線が変化する。従って、特定波長において反射率を減少させることは色素の屈折率変化を用いれば可能であるが、屈折率が反転する領域では、上下層の膜の屈折率が逆転してしまうために、反射率は大きくなってしまう。

【0007】

しかし、色素の添加により膜の屈折率は、酸化物の屈折率と色素の屈折率が平均化し、結果としてもとの高屈折率の酸化物より小さな値となる。従って、反射率曲線としては上下層の屈折率差が小さくなるためにボトムの値が大きくなってしまう。

【0008】

さらに、ブラウン管には帯電防止や電磁シールドとしての機能が要求されるために、低抵抗の膜が必要である。現在最も広範囲に使用されているものがITOであるが、ITOにも色素を添加すると、抵抗値が大きくなってしまう。また、波長選択吸収効果を高めるため色素濃度の高濃度化が進められ、抵抗値はより大きくなる方向となり低抵抗化の要求とは逆行する。

【0009】

本発明の目的は、低反射、低抵抗かつ波長選択吸収効果のある表面処理膜を形成した表示装置を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

上記目的を解決するために本発明は、表示装置において、視感透過率が85%以下で、視感反射率が2%以下であり、反射率曲線の微分値の絶対値が2以下で

反射率曲線が平坦化している表面処理膜を設けることを特徴とする。また、450 nm, 570 nm, 650 nm付近に選択吸収があり、シート抵抗抵抗値が10000 Ω/\square 以下であることを特徴とする。

【0011】

本発明の波長選択吸収反射帯電防止膜付き高精彩表示装置は、表示装置表面に保護膜、導電膜、吸収膜を3層以上積層してなり、積層膜の構成が表面より数えて導電膜より下層に、色素を含有した吸収膜が配置されている。さらに、視感透過率が85%以下で、視感反射率が2%以下であり、反射率曲線が平坦化していて、抵抗値が10000 Ω/\square 以下である。このうち、導電膜は金属のAg, Pd, Pt, Cu, Cr, Auのうち少なくとも一種から成っている。また、導電性酸化物であるATO (アンチモン添加SnO₂), ITOを用いることができる。色素を含有した吸収膜が450 nmに吸収がある染料及び顔料、570 nmに吸収がある染料及び顔料、650 nmに吸収がある染料及び顔料のうち少なくとも一種からなる。

【0012】

本発明の波長選択吸収反射帯電防止膜付き高精彩表示装置は表示装置表面に、保護膜、導電膜、吸収膜を積層してなり、積層膜の構成が表面より数えて第1層がSiO₂を主体とする保護膜で、第2層がAg, Pd, Pt, Cu, Crのうち少なくとも一種の金属からなる導電膜であって、第3層が色素を含有した吸収膜で、視感透過率が85%以下で、視感反射率が2%以下であり、反射率曲線の微分値が2以下で反射率曲線が平坦化していて、抵抗値が1000 Ω/\square 以下である。さらに、450 nm付近の吸収が75%以下で、570 nm付近の吸収が65%以下で、650 nm付近の吸収が75%以下であって、視感反射率が1%以下であり、反射率曲線が平坦化していて、抵抗値が1000 Ω/\square 以下としたものである。

【0013】

更に本発明は波長選択吸収反射帯電防止膜をブラウン管及びプラズマディスプレイ等の表示装置に適用したものである。

【0014】

ここで、保護膜とは SiO_2 を主体とする膜で積層してなる表面処理膜の強度を保つためのものである。導電膜とは金属や導電性の酸化物からなり帯電防止及び電磁波シールドを行う。また、保護膜と導電膜の2層によって反射防止を行っている。吸収膜とは色素を含有した膜で波長選択吸収の機能を果たす膜である。

【0015】

色素を添加した場合、色素の吸収波長で膜の屈折率が変化する。このため光の干渉作用により反射防止を行うと、屈折率が変化するために光の干渉作用に影響が生じる。屈折率の変化を少なくして反射率曲線を平坦化することは困難である。特に波長選択吸収効果を大きくするため、色素の添加量を多くすると、吸収域における屈折率の変化が著しい。反射防止膜の反射率は、 $380\text{ nm} \sim 780\text{ nm}$ の可視光領域における膜の反射率に、各波長の視感度を掛けて求めた曲線の面積である視感反射率として表される。視感度は 555 nm が 1.0 で、 555 nm を基準に両サイドに波長がずれるに従い小さくなり、 $380, 780\text{ nm}$ で 0 となる。視感反射率はこのような視感度と反射率曲線の積であるために、 555 nm の値が小さく、更に反射率曲線が平坦で U 字曲線より直線に近い状態でないと小さくならない。色素を添加して屈折率の変化が大きくなると、反射率曲線は平坦化しないため、視感反射率は小さくできない。とくに赤色系の色素を添加する場合は、その吸収波長は視感度の高い $540 \sim 590\text{ nm}$ であり、屈折率の変化が視感反射率に与える影響が大きい。以上のように色素を添加した波長選択吸収反射防止膜を作成して視感反射率を小さくすることは困難である。

【0016】

そこで、色素を添加して波長選択吸収特性を与え更に反射防止膜とするため本発明のような構成が必要である。反射防止特性は屈折率の異なる膜を積層することにより生じる光の干渉効果を利用している。積層数が多くなれば、光の強度は下層膜になるほど小さくなる。そこで色素添加膜をなるべく下層に配置することで、色素添加膜の反射防止の寄与が小さくなるので、反射率曲線は平坦化できる。さらに、金属膜のように反射率の高い膜を用いることで、外来光の反射を大きくすることが可能である。従って、金属膜を色素膜の上層に配置すれば、色素膜

に到達する外来光の強度が小さくなり、結果として反射防止効果への寄与が少なく、少ない積層数で波長選択吸収特性と反射防止の両者の効果を得ることができる。

【0 0 1 7】

ここで積層数とは、3層以上の積層をいう。製造上、積層数は、できるだけ少ない方が望ましい。積層数をできるだけ少なくして波長選択吸収反射防止膜を作製するには、反射率の極端に大きな膜を用いることにより達成される。色素添加膜は吸収波長領域で屈折率変化を生じ反射防止効果を低下させるが、高反射率層より下層に配置した場合は、色素添加膜界面の反射光の強度が非常に弱くなり、干渉光に及ぼす寄与が小さくすることができる。そこで、本発明は高反射率膜としてA g, P d, P t, C r, C u, A uなどの金属膜を利用した。さらに、金属膜は抵抗値も小さく、電磁波シールド膜としても機能する。また、反射率が大きく金属膜より下層の膜へは、到達する外来光の強度が小さく、波長選択吸収膜用の色素の耐光性をほとんど気にする必要が無い。通常有機色素は光、特に紫外線による分解が生じ耐光性が悪い。従来は色素として耐光性が強いが吸収特性の悪い顔料系が用いられていた。本発明の構成を用いれば、耐光性は悪いが吸収特性が良好である染料系を用いることができ、波長選択吸収特性も良好で高性能な表示装置を作成できる。

【0 0 1 8】

【発明の実施の形態】

(実施例 1)

本発明の実施例として、表示装置を構成するブラウン管を作製した例を以下に示す。

【0 0 1 9】

図 1 は本発明の実施例のブラウン管 1 を示す部分切欠側面図である。図 2 は本実施例のブラウン管の表面処理膜の反射率（図中の曲線 1 3 に示す。）及び透過率（図中の曲線 1 4 に示す。）と光の波長との関係に関する測定結果を示す図である。この高精彩ブラウン管 1 は内部が排気された気密性のガラス製外囲器 2 を有する。この外囲器 2 はネック 3 及びネック 3 から連続するコーン 4 とフリット

ガラスにより封着されるフェイスプレート5を有する。このフェイスプレート5の側壁の外周には防爆のために金属性のテンションバンド6が巻固されている。また、ネック3には電子ビームを放電する電子銃7が配置されている。フェイスプレート5の内面には電子銃7から放射されて赤色、緑色、青色に発光するストライプ状の蛍光体層及び各蛍光体層の間に配置されたストライプ状の黒色吸収層よりなる蛍光体スクリーン8が設けられている。

【0020】

ブラウン管1は、図示されない水平・垂直偏向回路等の表示制御回路、電源回路などに接続され、CRT表示装置（陰極線管表示装置）を構成する。すなわち、陰極線管表示装置においては陰極線管の電子銃7のカソード電圧により加速した電子をその通路近傍に配設したコイルに水平・垂直偏向回路から夫々水平周期の鋸波形電流、垂直周期の鋸波形電流を流すことにより走査を行い、ラスターを形成して画像表示を行っている。加速された電子による走査線は図示しないシャドウマスクを経て蛍光スクリーン8に投射される。

【0021】

このブラウン管1のフェイスプレート5の外表面は、波長選択吸収反射帯電防止膜12が設けられているのが特徴である。

【0022】

次に、波長選択吸収反射帯電防止膜12の作製法を以下に示した。シリカゾル中に赤紫系色素であるアシッドレッド、青色系であるCuフタロシアニン、黄色系の色素を加え作成したコーティング溶液をブラウン管表面に160rpmでスピコートし、60℃で5分間乾燥しフェイスプレート5上に色素含有SiO₂膜9を形成した。

【0023】

なお、溶液の組成は以下のようである。

【0024】

SiO₂: 2wt% ローダミンB: 0.05wt% Cuフタロシアニン:
0.06wt% エタノール: 20wt% フルオレセインナトリウム: 0.02
wt% 水: 10wt% プロパノール: 残り

次いで Ag-Pd 微粒子分散液を塗布し、160 rpm でスピンコートし 60℃ で 5 分乾燥し、色素含有 SiO₂ 膜 9 上に Ag-Pd 膜 10 を積層した。最後にシリカゾルを塗布し 160 rpm でスピンコートし 60℃ で 5 分乾燥し、SiO₂ 膜 11 を形成し、次いで 20℃/min の速度で 160℃ まで昇温し、160℃ で 15 分間処理し 20℃/min の速度で室温まで降温し、フェイスプレート 5 上に波長選択吸収反射帯電防止膜 12 を作製した。

【0025】

作製したブラウン管の表面抵抗は 350 Ω/□ で、透過率及び反射率はそれぞれ図 2 の曲線 13, 14 のような結果が得られた。透過率は 450 nm が 75%、570 nm が 59%、650 nm が 85% の選択吸収膜が得られており、この膜の視感透過率は約 85% であった。反射率は可視光領域で最大 5.8%、最小値は 555 nm で 0.36% の平坦な反射特性を有するブラウン管を作成することができ、この膜の視感反射率は 0.85% であった。また、反射率曲線の微分値を計算すると、絶対値で 2 以下であった。このように、色素を添加し波長選択吸収効果を加味しても、反射率は平坦化することができた。

【0026】

ここで、吸収膜の色素濃度を变化させ表面処理膜を作製し、RGB 発光スペクトル強度と透過率の値よりコントラストを計算すると、視感透過率の値が 40~85% であれば効果があることが分かった。従って、視感透過率は 40~85% の範囲であれば良い。ただし、視感透過率の値が 40~50% では輝度が低下するので好ましくは 50~85% の範囲が良い。

【0027】

次に吸収膜に添加する各色素の濃度を变化させ透過率の異なる膜を作製し、同様にコントラストを計算すると 450, 570, 650 nm のそれぞれの透過率が 85~40%, 65~35, 90~45% であればコントラストが向上することがわかった。ただし、450, 650 nm が 75% 以上、570 nm が 40% 以下のとき膜の黒味がなくなり、画面の色バランスが取り難くなる。色素の透過率は 450, 570, 650 nm がそれぞれ 85~40%, 65~35%, 90~45% であれば良いが、好ましくは 450, 570, 650 nm がそれぞれ 75

～40%，65～40%，75～45%が良い。

【0028】

また、保護膜、導電膜、吸収膜の膜厚を変化させた膜を作製した。保護膜である SiO_2 の膜厚が150nm以下、導電膜の膜厚が50nm以下、吸収膜は1200nm以下で組み合わせれば視感反射率が1%以下となることが分かった。ただし、保護膜は40nm以下で強度が若干低下し、導電膜は20nm以下で抵抗値が増加し、吸収膜は300nm以下で所定の透過率を得るために色素濃度が上昇し膜強度の低下及び色素の染み出しが生じてしまう。従って、好ましくは保護膜が150～40nm、導電膜は20～50nm、吸収膜は300～1200nmが良い。

【0029】

Ag-Pdを導電膜に使用したが、その比率を変化させた膜を作製したところAg-Pdの比率によって抵抗値にほとんど変化はないが、耐薬品性に差が生じた。Ag-Pdの比率が6：4～9：1であればHCl， NH_4OH などのような酸，アルカリいずれにも強い膜となることが分かった。ブラウン管表面は、使用環境や清掃する際に薬品性が問題になる場合がある。通常清掃の際は水や中性洗剤を用い、使用環境は事務室等である。しかし、場合によっては清掃の際酸性またはアルカリ性の洗剤を用いられるときや薬品の使用が多い実験室で使用する時がある。本実施例の表面処理膜は使用環境を特に限定せず、またどのような洗剤に対しても劣化することのない膜とすることができた。

【0030】

なお、色素の種類は上記物質に限らず、赤紫，青，黄色に対応した波長に吸収を持つ染料及び顔料いずれでもかまわない。また、金属膜はAg-Pdのほか、Ag，Pd，Cu，Pt，Cr，Au膜を用いても同様の結果が得られた。

【0031】

さらに、このような表面処理膜を他の表示装置、例えばプラズマディスプレイに適用した。

【0032】

作製した高精細プラズマディスプレイの構成は図3に示したような構造となっ

ている。背面板 15 上に陰極用電極 16 を形成し、さらに障壁 17, 補助セル 18, プライミング空間 19 から構成された表示セル 20 が形成されている。表示セル 20 には RGB に対応する蛍光体 21, 22, 23 が塗布されている。また、これらの上層には陽極用電極 24, 補助陽極 25 が形成され前面板 26 により封着されている。表面処理膜 27 は前面板 26 上に形成した。表面処理膜の構成は図 1 のブラウン管と同様とした。

【0033】

作製した高精細プラズマディスプレイは、選択吸収特性、反射防止特性に優れ視認性が向上した。

【0034】

以上のように、本実施例の表面処理膜はブラウン管以外の表示装置にも適用できることがわかった。

【0035】

(実施例 2)

次に図 4 のような最下層の色素含有 SiO_2 膜中に有機樹脂を添加した膜を作製した。作成法は以下に示した。

【0036】

シリカゾル中にアクリル樹脂、色素を添加したコーティング溶液をブラウン管表面に 160rpm でスピンコートし、60℃で5分間乾燥しフェイスプレート 5 上に樹脂色素含有 SiO_2 膜 28 を形成した。次いで Ag-Pd 微粒子分散液を塗布し、160rpm でスピンコートし 60℃で5分乾燥し、樹脂色素含有 SiO_2 膜 28 上に Ag-Pd 膜 29 を積層した。最後に SiO_2 膜を Ag-Pd 膜 29 上に 160rpm でスピンコートし、60℃で5分間乾燥し Ag-Pd 膜 29 上に SiO_2 膜 30 を形成した。

【0037】

なお、樹脂色素添加溶液の組成は以下とした。

【0038】

SiO_2 : 2wt% ローダミン B: 0.05wt% エタノール: 20wt%
Cuフタロシアニン: 0.06wt% 水: 10wt% フルオレセインナトリ

ウム：0.02 wt % アクリル樹脂：1 wt % プロパノール：残り

次いで20℃/min の速度で160℃まで昇温し、160℃で15分間処理し20℃/min の速度で室温まで降温し、フェイスプレート5上に波長選択吸収反射帯電防止膜31を作製した。

【0039】

(実施例3)

次に図5のような最下層の色素含有SiO₂膜中にATO微粒子を添加した膜を作製した。作成法は以下に示した。

【0040】

シリカゾル中にATO微粒子、色素を添加したコーティング溶液をブラウン管表面に160rpm でスピコートし、60℃で5分間乾燥しフェイスプレート5上にATO色素含有SiO₂膜32を形成した。次いでAg-Pd微粒子分散液を塗布し、160rpm でスピコートし60℃で5分乾燥し、ATO色素含有SiO₂膜32上にAg-Pd膜33を積層した。最後にSiO₂膜をAg-Pd膜33上に160rpm でスピコートし、60℃で5分間乾燥しAg-Pd膜33上にSiO₂膜34を形成した。

【0041】

なお、樹脂色素添加溶液の組成は以下とした。

【0042】

SiO₂：2 wt % ロードミンB：0.05 wt % エタノール：20 wt %
Cuフタロシアニン：0.06 wt % 水：10 wt % フルオレセインナトリウム：0.02 wt % ATO微粒子：2 wt % プロパノール：残り

ATO微粒子は市販のものを用い、住友大阪セメント製ASR-4を使用した。

【0043】

次いで20℃/min の速度で160℃まで昇温し、160℃で15分間処理し20℃/min の速度で室温まで降温し、フェイスプレート5上に波長選択吸収反射帯電防止膜35を作製した。

【0044】

(比較例1)

次に比較のために図6のような最上層の SiO_2 膜中に色素を添加した膜を作製した。作成法は以下に示した。

【0045】

シリカゾルコーティング溶液をブラウン管表面に160rpmでスピコートし、60℃で5分間乾燥しフェイスプレート5上に SiO_2 膜36を形成した。次いでAg-Pd微粒子分散液を塗布し、160rpmでスピコートし60℃で5分乾燥し、 SiO_2 膜36上にAg-Pd膜37を積層した。最後に色素添加 SiO_2 溶液をAg-Pd膜37上に160rpmでスピコートし、60℃で5分間乾燥することによりAg-Pd膜37上に SiO_2 膜38を形成した。

【0046】

なお、色素添加 SiO_2 溶液の組成は以下とした。

【0047】

SiO_2 : 2wt% ローダミンB: 0.05wt% エタノール: 20wt%
Cuフタロシアニン: 0.06wt% 水: 10wt% フルオレセインナトリウム: 0.02wt% プロパノール: 残り

次いで20℃/minの速度で160℃まで昇温し、160℃で15分間処理し20℃/minの速度で室温まで降温し、フェイスプレート5上に波長選択吸収反射帯電防止膜39を作製した。

【0048】

(比較例2)

さらに、比較のために図7のようなAg-Pd膜中に色素を添加した膜を作製した。作成法は以下に示した。

【0049】

シリカゾルコーティング溶液をブラウン管表面に160rpmでスピコートし、60℃で5分間乾燥しフェイスプレート5上に SiO_2 膜40を形成した。次いで色素添加Ag-Pd微粒子分散液を塗布し、160rpmでスピコートし60℃で5分乾燥し、 SiO_2 膜40上にAg-Pd膜41を積層した。最後に

SiO_2 膜を色素添加 Ag-Pd 膜 41 上に 160rpm でスピンコートし、60℃で5分間乾燥し色素添加 Ag-Pd 膜 41 上に SiO_2 膜 42 を形成した。

【0050】

なお、樹脂色素添加溶液の組成は以下とした。

【0051】

Ag-Pd 微粒子：1wt% ローダミン B：0.05wt% エタノール：20wt%
Cuフタロシアニン：0.06wt% 水：10wt% フルオレセインナトリウム：0.02wt% プロパノール：残り

次いで 20℃/min の速度で 160℃まで昇温し、160℃で15分間処理し 20℃/min の速度で室温まで降温し、フェイスプレート 5 上に波長選択吸収反射帯電防止膜 43 を作製した。

【0052】

実施例で作製した各ブラウン管表面処理膜の性能を評価した。性能評価は透過率、反射率、表面抵抗、強度、耐光性そして染みだし量の測定を行った。ここで、各性能評価試験法について、簡単に説明する。

【0053】

表面抵抗は 4 端針あるいは 2 端針のプローブを用いて簡易型表面抵抗計を使用し測定した。反射率及び透過率は分光光度計を用い、積分球を使用し乱反射による影響を削除して測定した。なお、膜質はグロスメーターにより測定したところ、いずれの膜も 98 以上でほとんど乱反射の影響がでないことは確認しておいた。しかし、反射率の場合多少の乱反射の影響でも非常に高性能に見える場合もあり、今回は積分球測定系を使用し正確に反射率の測定を行った。

【0054】

膜強度は消しゴム試験を採用した。1kg荷重で消しゴムをこすり、膜のグロス変化が 10%以上になるまでの回数で強度とした。

【0055】

耐光性は 4 mW/cm² の紫外線 (360 nm) を 300 時間照射し、570 nm の透過率変化量を調べた。

【 0 0 5 6 】

染みだし量は、色素膜単層を基準として、積層膜の作製後の透過率変化量を染みだし量として評価した。なお、積層後の 5 7 0 n m 透過率は、A g - P d 膜により若干色素単層より小さくなる。そこで測定は色素単層とはいえその下層に A g - P g 膜が付いたものを使用しこれを基準とした。染みだし量 ΔT の計算は以下のようにした。

【 0 0 5 7 】

$$\Delta T = \{ (\text{積層後の } 570 \text{ nm 透過率}) - (\text{色素膜単層時の } 570 \text{ nm 透過率}) \} \\ \div (\text{色素膜単層時の } 570 \text{ nm 透過率})$$

以上のように作製した各表面処理膜の性能評価結果は表 1 に示した。

【0058】

【表1】

表 1

	表面抵抗 (Ω/\square)	透過率 (%)				反射率 (%)		消しゴム試験	耐光性 Δt	染みだし量 ΔT
		450nm	570nm	650nm	視感透過率	555nm	視感反射率			
実施例 1	350	75	59	85	85	0.36	0.85	150	5	20
実施例 2	350	67	47	72	72	0.32	0.68	200	5	1
実施例 3	350	67	47	72	72	0.35	0.78	200	2	1
比較例 1	4200	65	48	71	70	2.3	3.8	50	50	0
比較例 2	8000000	82	78	89	86	2.8	3.7	50	28	62

【0059】

実施例 1～3 は透過率を小さくしても、反射率は 1 % 以下となっておりその微分値も 2 以下で平坦な反射率曲線が得られている。一方、比較例 1～2 は透過率

の値は小さくなっているが反射率は2%以上でその微分値も3以上で平坦でなく反射防止特性が得られない。この結果から色素層の配置はAg-Pdのような金属膜の下層にすることで反射率曲線を平坦化し、反射防止特性を良好にすることが出来ることがわかる。また、耐光性についても表1の結果から、色素層を金属膜の下層に配置することにより、良好に出来ることがわかる。金属膜は反射率が高く、より多く外来光を金属膜界面で反射する。従って、金属膜より下層の膜には外来光の透過量が減少するため、反射率への影響、及び紫外線による色素の劣化を抑制することが出来る。また、実施例3のようにATO微粒子が色素層に混在するとさらに耐光性は向上する。これはATO微粒子が紫外線を吸収するためであり、ATOに限らず透明で紫外線を吸収する材料で有れば耐光性を向上することが出来る。例えばZnO, ITO, TiO_2 , カーボンなどがこれに相当し、実際に混合して成膜するとその効果確認できた。ただし、カーボンは透明でないので添加量は透過率に影響がでない程度に抑える必要がある。

【0060】

次に実施例2及び3は実施例1に比べ膜強度が大きく、染みだし量が減少している。有機樹脂を添加した場合は、膜が乾燥時でも緻密になるため染みだし量は減少する。また、160℃で処理した場合は、熱硬化樹脂であるため膜の密着力は向上し、結果として高強度化できる。実施例1の場合、 SiO_2 膜とAg-Pd膜が接合しているが、金属と SiO_2 は濡れが悪く接着不良を起こしやすい。一方有機樹脂を加えた実施例2では、金属とガラスの接着に用いる樹脂を添加しているために、接着不良の発生を防止することが出来る。このような樹脂はアクリルのほか、エポキシ、フェノールなども使用することが出来、実際に作製するとその効果が確認できた。

【0061】

ATOを添加した実施例2は色素を酸化物微粒子に吸着させることで染みだしを防止している。また、微粒子を添加していることで膜強度は低下するように考えられがちだが、実際には微粒子のサイズ及び添加量を最適化することで、フィラーとしての効果が生じ、膜の内部応力を緩和し、クラックの発生を防止し膜強度を向上することができる。

【0062】

以上のように、色素層を金属膜の下層に配置する事で、反射防止特性を低下させることなく波長選択吸収特性を加味できる。また色素層に有機樹脂や微粒子を添加することで膜強度を向上することが出来ることがわかった。さらに、色素層を金属膜の下層に配置することで、色素の紫外線による劣化を防止できることもわかった。従来は色素濃度が高くなると染料のような耐光性の無い材料を使用すると、蛍光灯から受ける紫外線でも劣化するため染料の使用が困難であり、顔料を使用するほか手段がなかった。しかし、顔料は吸収ピークが染料に比べブロードで波長選択吸収特性は若干悪くなっていた。本実施例のこのような耐光性の向上できるという結果は、これまで顔料の使用を主体としていたものが染料の使用を可能に出来るため、波長選択特性も向上できることを見だし、高コントラスト化したブラウン管を作製できることがわかった。

【0063】

以上の実施例では3層構造の膜で説明したが、本発明の特徴を逸脱しない範囲内で4層構造以上の表面処理膜でもよい。その場合、以上の高反射率層と吸収膜との間に他の膜を介在する場合もある。更に色素層と表示面との間に他の膜を介在する場合もある。

【0064】

以上のように、酸化物あるいは金属薄膜を積層してなる反射帯電防止膜付き高精細表示装置において、表示装置表面に、反射率の異なる酸化物あるいは金属の膜が3層以上積層してなり、積層膜の構成が表面より数えて高反射率膜より下層に、色素を含有した吸収膜が配置されている。以上の低抵抗且つ高屈折率の薄膜により、波長選択吸収効果と反射帯電防止効果を有し、視感反射率2%以下の表面処理膜を形成し、漏洩電磁波を遮断し安全で且つ高コントラストの高精細表示装置を提供できる。

【0065】

【発明の効果】

本発明によれば、漏洩電磁波を遮断し安全で且つ高コントラストの表示装置を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の実施例のブラウン管の部分切欠側面図。

【図 2】

本発明の実施例のブラウン管の反射率及び透過率測定結果。

【図 3】

本発明の実施例のプラズマディスプレイの部分切欠側面図。

【図 4】

本発明の実施例の表面処理膜の構成図。

【図 5】

本発明の実施例の表面処理膜の構成図。

【図 6】

本発明の比較例の表面処理膜の構成図。

【図 7】

本発明の比較例の表面処理膜の構成図。

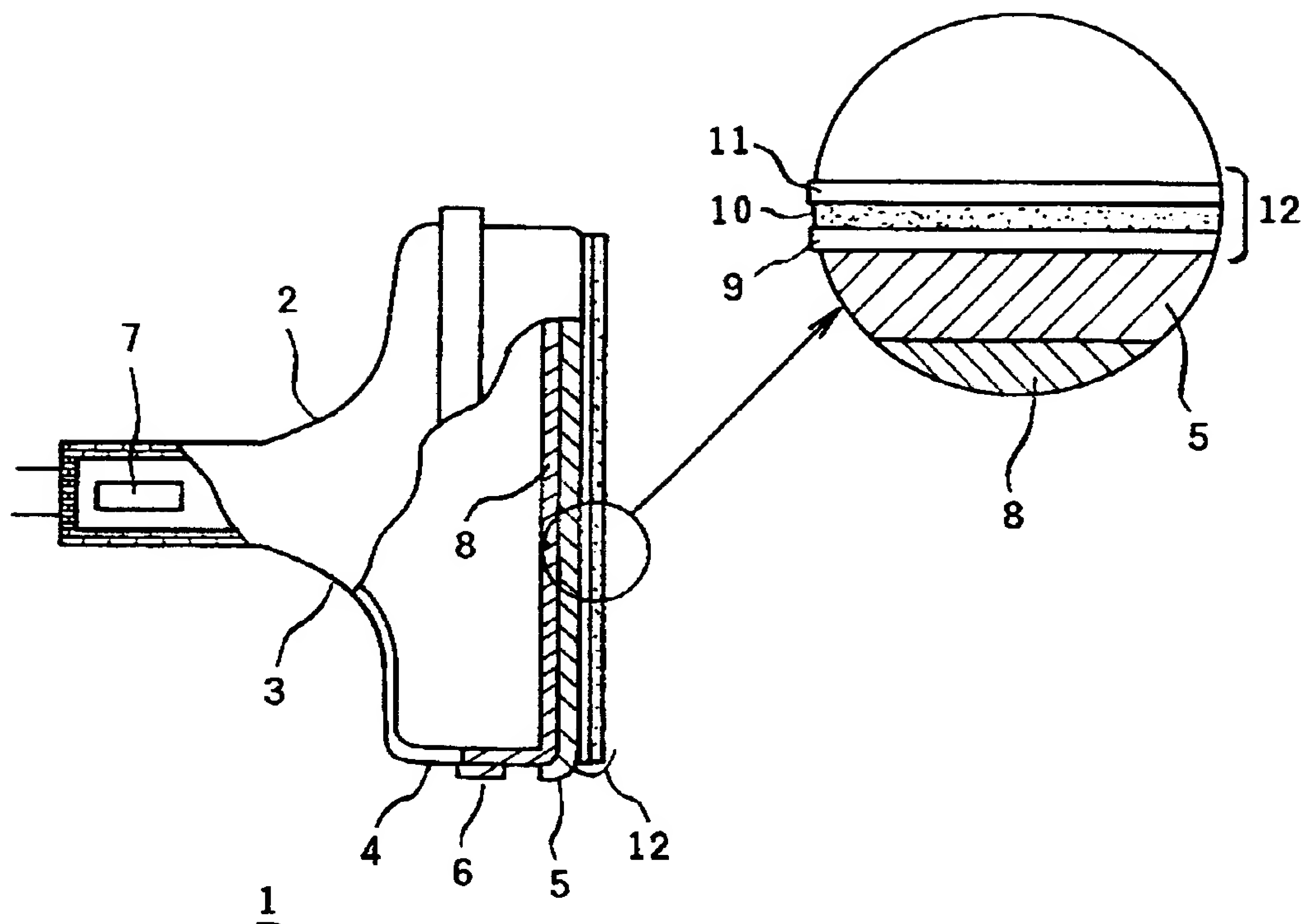
【符号の説明】

1…高精彩ブラウン管、2…外囲器、3…ネック、4…コーン、5…フェイスプレート、6…テンションバンド、7…電子銃、8…蛍光体スクリーン、9…色素含有 SiO_2 膜、10, 29, 33, 37… Ag-Pd 膜、11… SiO_2 膜、12, 31, 35, 39, 43…波長選択吸収反射帯電防止膜、13…高精彩ブラウン管の反射率曲線、14…高精彩ブラウン管の透過率曲線、15…背面板、16…陰極、17…障壁、18…補助セル、19…プライミング用空間、20…表示セル、21…R蛍光体、22…G蛍光体、23…B蛍光体、24…表示陽極、25…補助陽極、26…前面板、27…表面処理膜、28…樹脂色素含有 SiO_2 膜、30, 34, 36, 40, 42… SiO_2 膜、32…ATO色素添加 SiO_2 膜、38…色素添加 SiO_2 膜、41…色素添加 Ag-Pd 膜。

【書類名】 図面

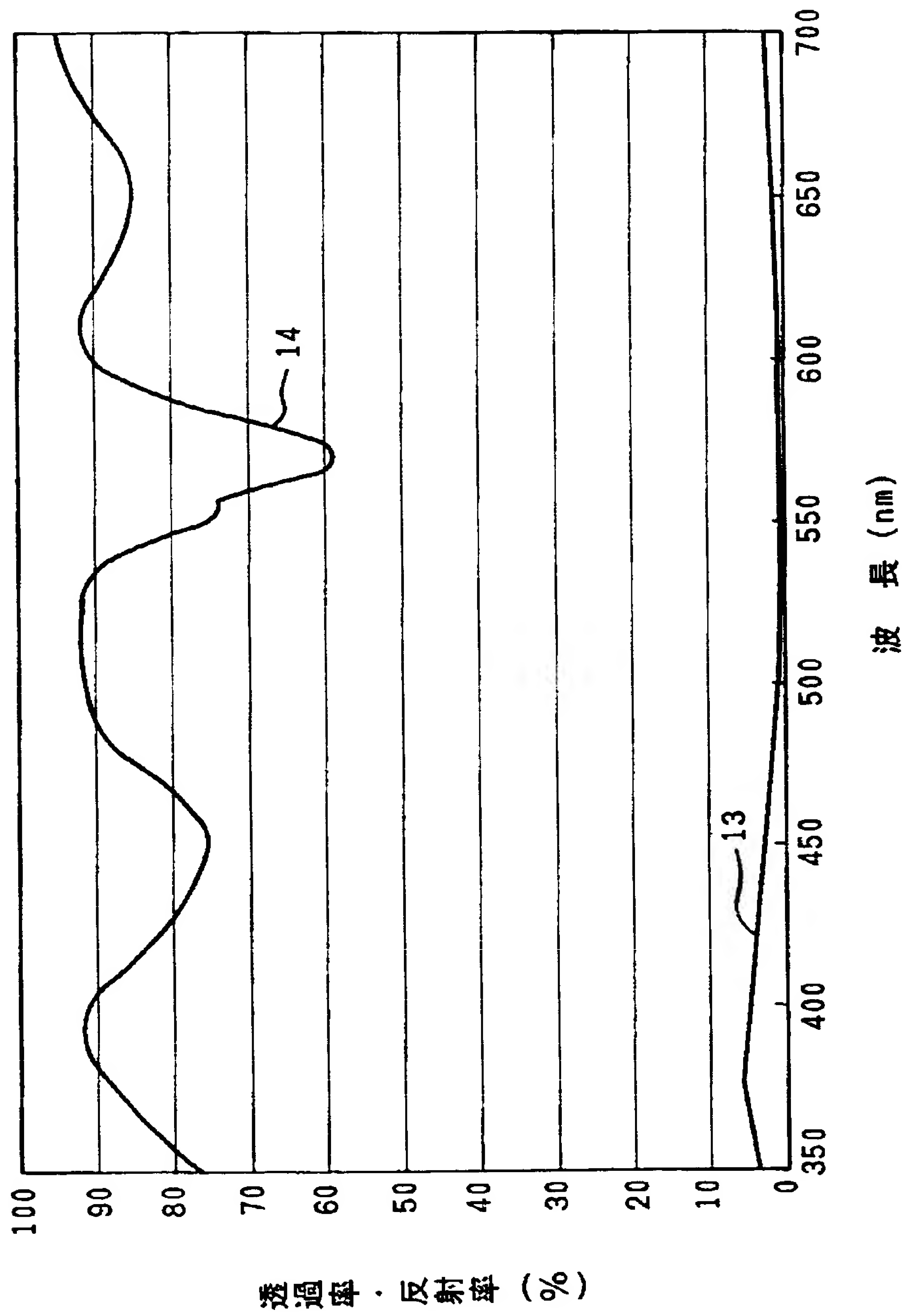
【図 1】

図 1



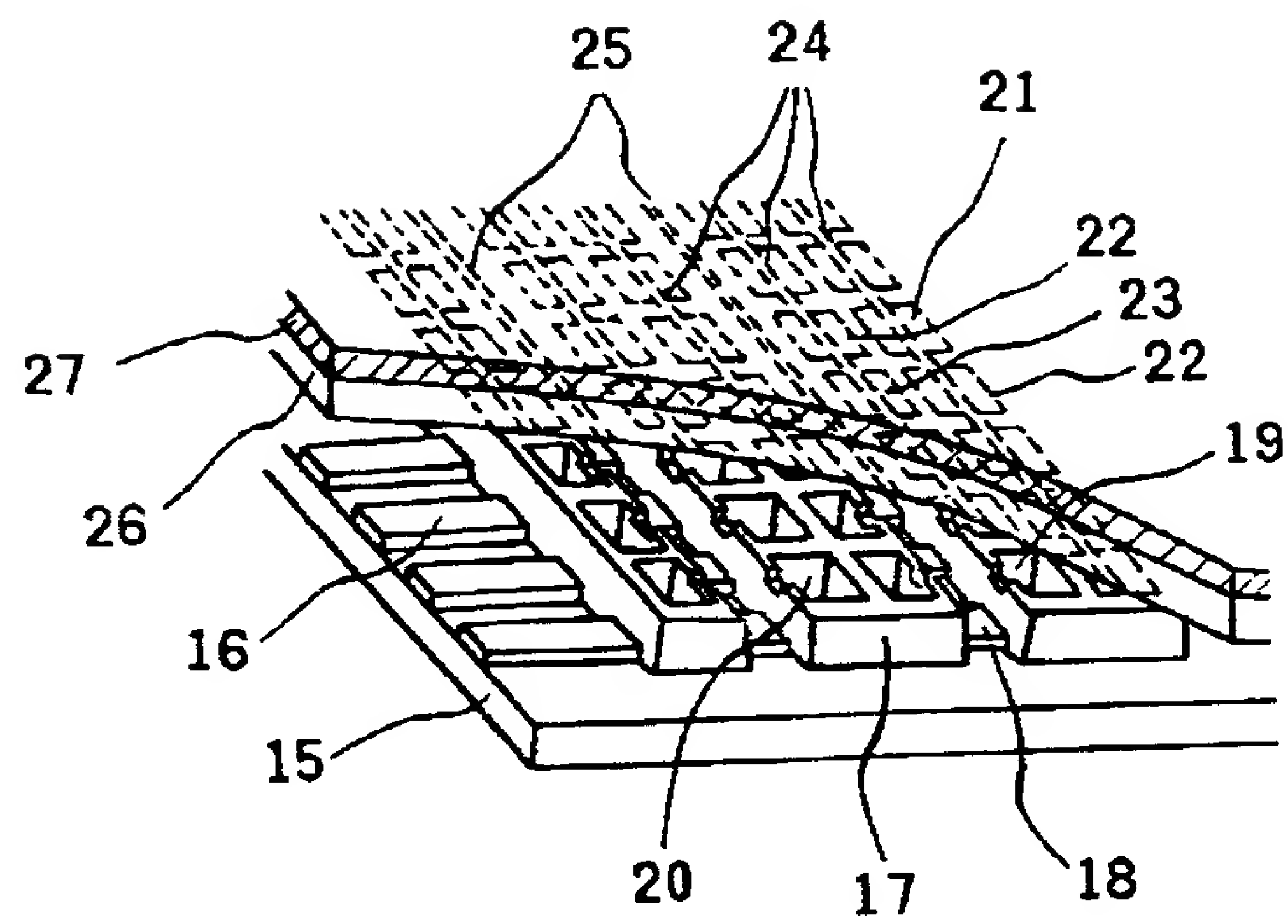
【図 2】

図 2



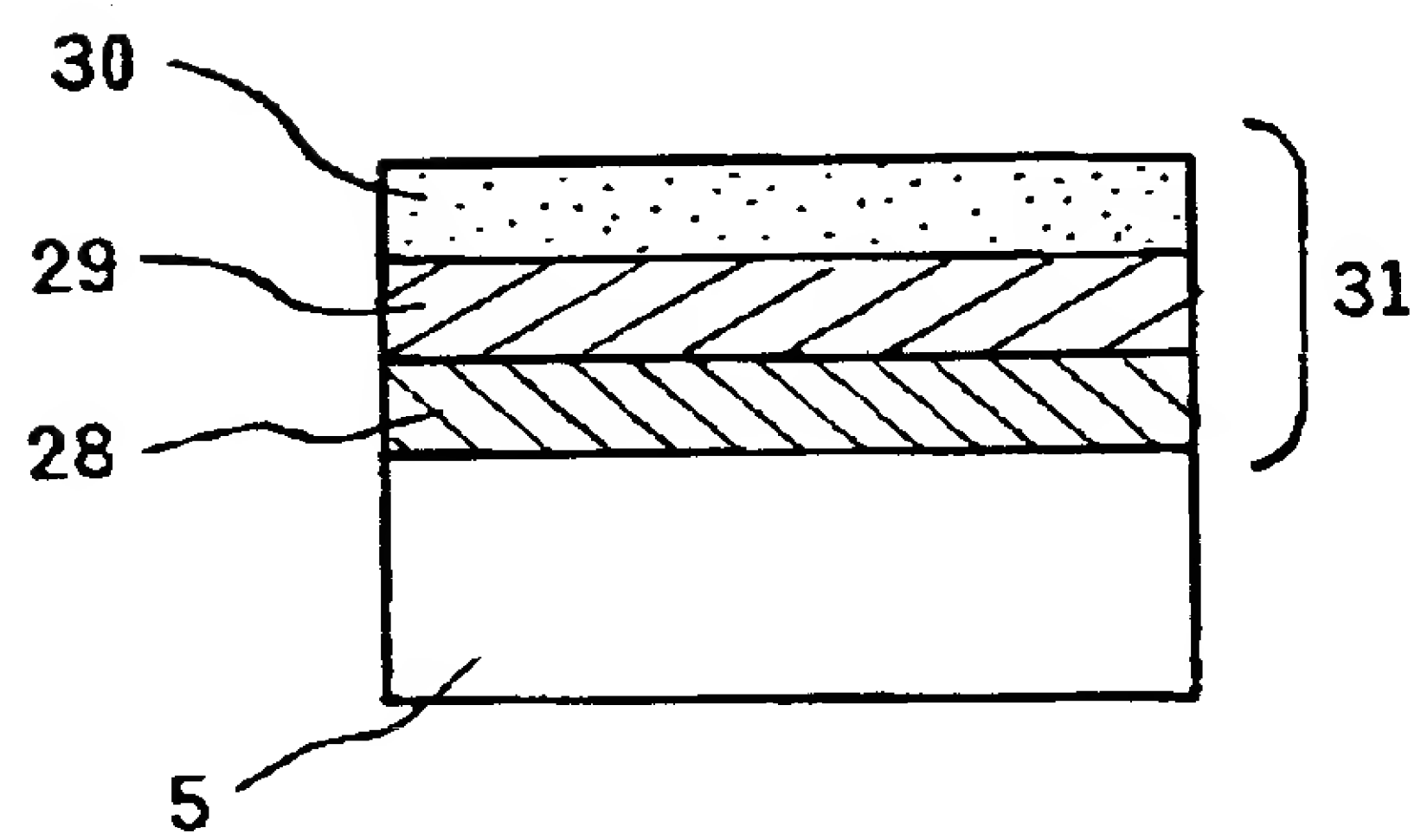
【図 3】

図 3



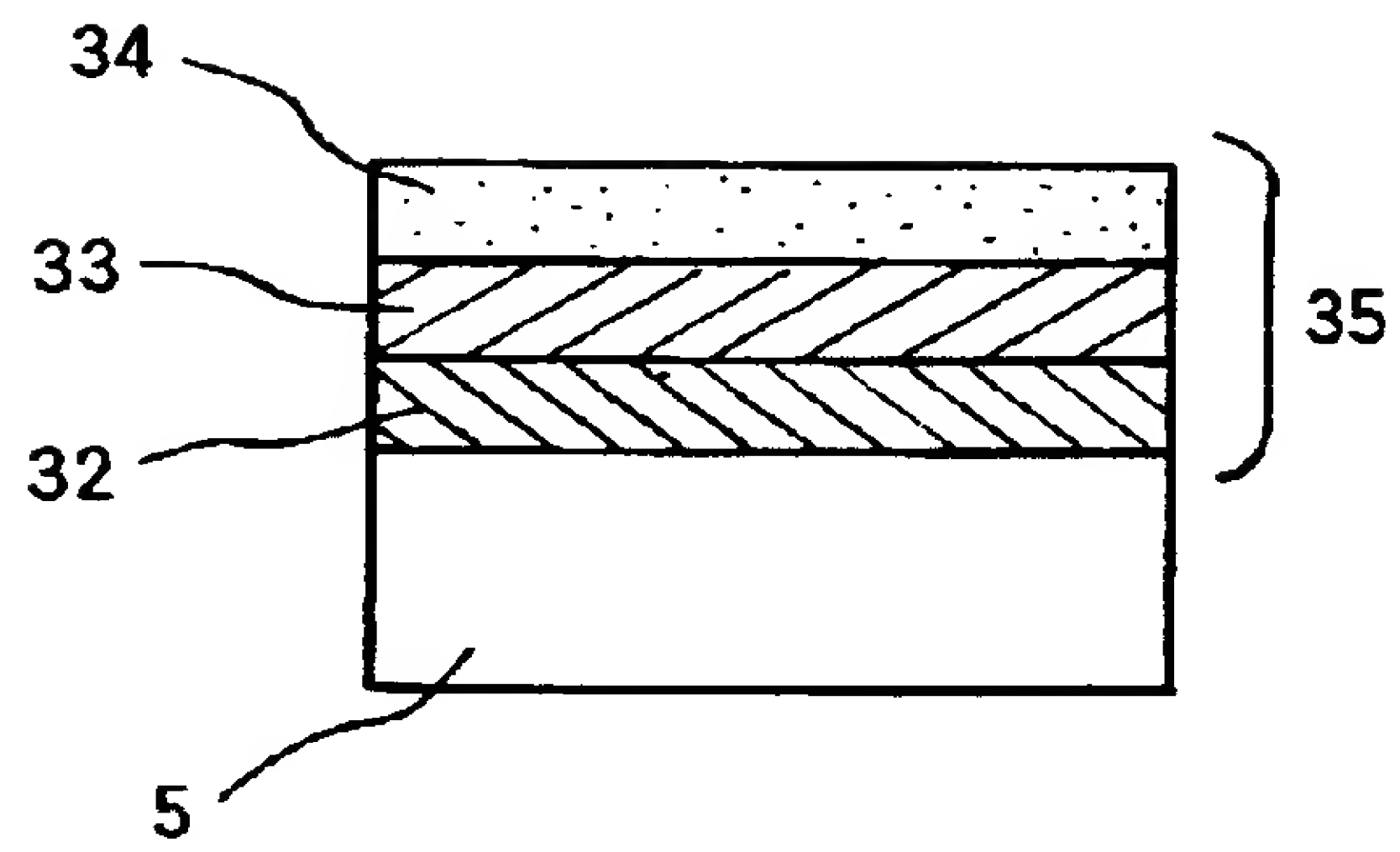
【図 4】

図 4



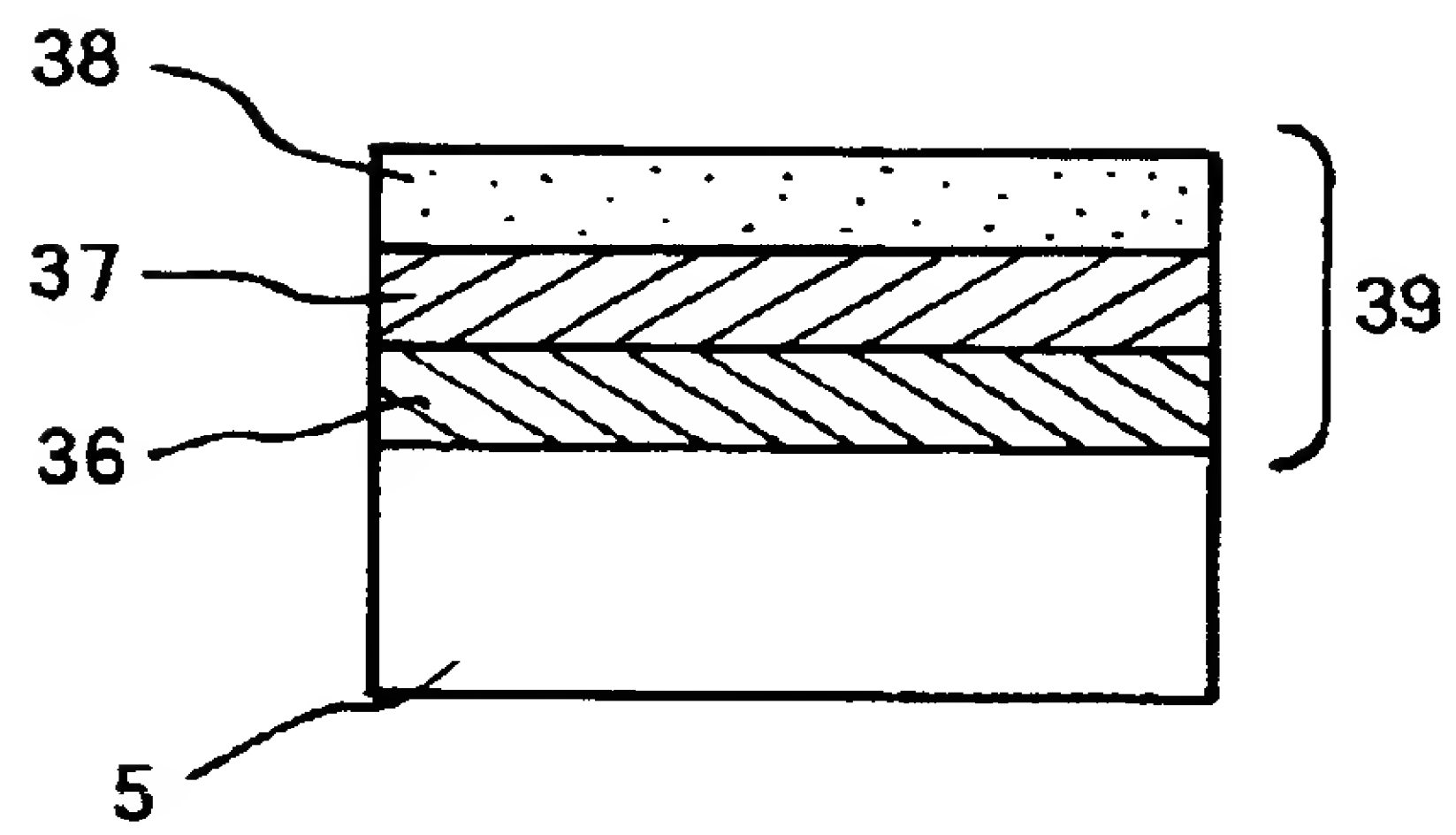
【図 5】

図 5



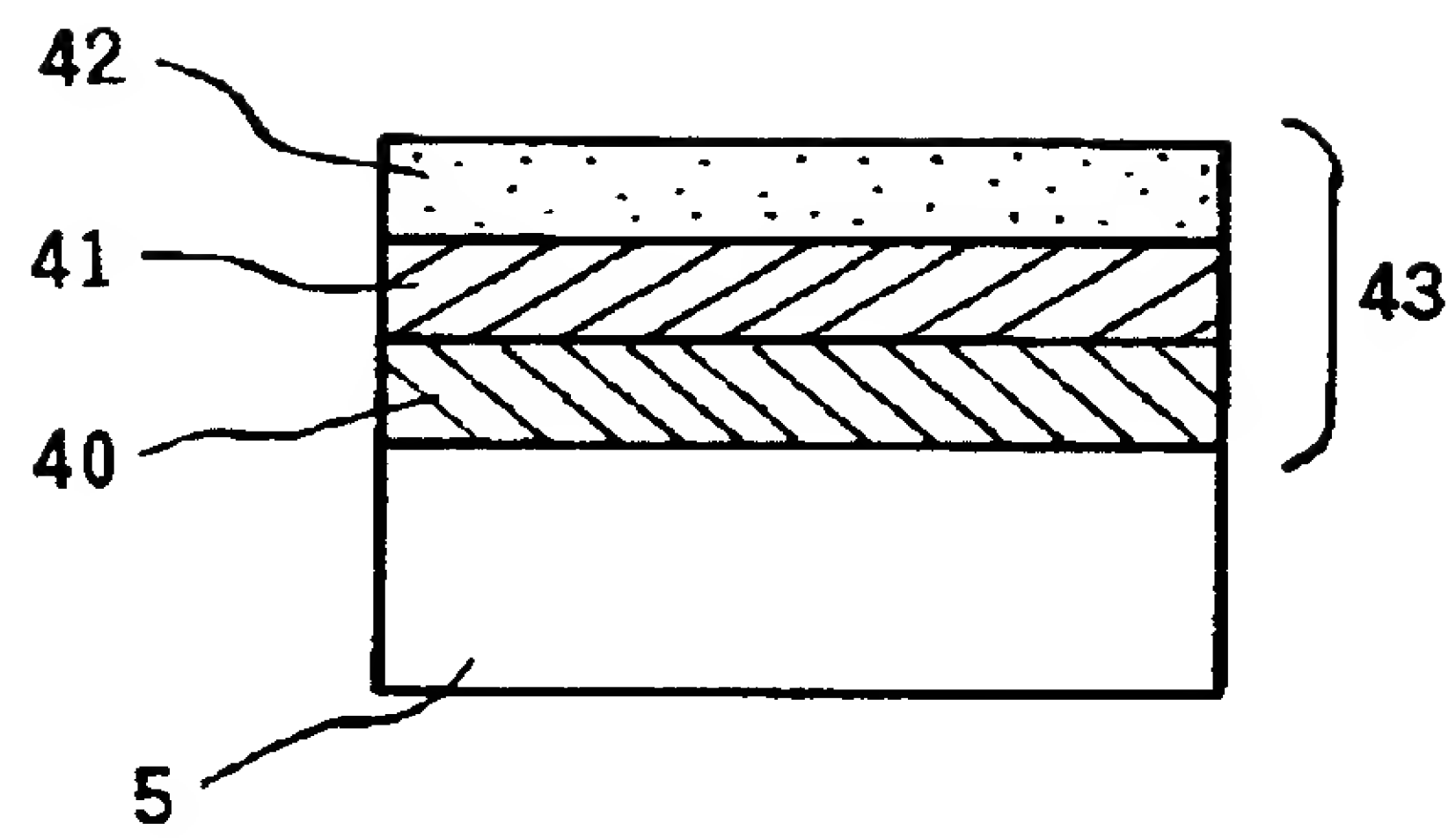
【図 6】

図 6



【図 7】

図 7



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

低抵抗且つ高屈折率の薄膜により、波長選択吸収効果と反射帯電防止効果を有する高精細表示装置を提供する。

【解決手段】

酸化物あるいは金属薄膜を積層してなる反射帯電防止膜付き高精彩表示装置において、表示装置表面に、反射率の異なる酸化物あるいは金属の膜が3層以上積層してなり、積層膜の構成が表面より数えて高反射率膜より下層に、色素を含有した吸収膜が配置されている。

【選択図】 図 1

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成10年10月 7日

【特許出願人】

【識別番号】 000005108

【住所又は居所】 東京都千代田区神田駿河台四丁目 6 番地

【氏名又は名称】 株式会社日立製作所

【特許出願人】

【識別番号】 000233088

【住所又は居所】 千葉県茂原市早野 3 6 8 1 番地

【氏名又は名称】 日立デバイスエンジニアリング株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100068504

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内 1 - 5 - 1 株式会社日立製
作所 知的所有権本部内

【氏名又は名称】 小川 勝男

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005108]

1. 変更年月日 1990年 8月31日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

氏 名 株式会社日立製作所

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000233088]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 千葉県茂原市早野3681番地

氏 名 日立デバイスエンジニアリング株式会社